

PAT-NO: JP402118075A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 02118075 A
TITLE: PRODUCTION OF OXIDE SUPERCONDUCTOR
PUBN-DATE: May 2, 1990

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

NAKAGAWA, MIKIO
KONO, TSUKASA
OSANAI, YUTAKA
SHINADA, TOMOAKI
SUGIMOTO, OSAMU
WATANABE, KIICHIRO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

FUJIKURA LTD	N/A
CHUBU ELECTRIC POWER CO INC	N/A
CHUGOKU ELECTRIC POWER CO INC:THE	N/A
KYUSHU ELECTRIC POWER CO INC	N/A

APPL-NO: JP63271730

APPL-DATE: October 27, 1988

INT-CL (IPC): C23C016/30, C01B013/14 , C23C014/02 , C23C014/08 , C23C016/02
, C23C028/04 , H01B012/00 , H01B013/00 , H01B013/00

ABSTRACT:

PURPOSE: To improve the adhesion between the constituent oxide superconductors of an oxide superconductor having a laminated structure formed on the surface of a substrate by treating the surface of the first superconductor with plasma in an O<SB>2</SB> atmosphere and forming the second superconductor.

CONSTITUTION: Plural targets 4, 5, 6 are placed opposite to a substrate 10 made of a metal, quartz glass, ceramics, etc., the materials of each targets 4, 5, 6 are sputtered by radiating ions of Ar, etc., from each sputtering devices 1 and atomic O<SB>2</SB> is radiated as beams from an O<SB>2</SB> ion source 2 to form a first oxide superconductor 11 on the surface of the substrate 10. The surface of the superconductor 11 is cleaned by plasma oxidation in a plasma CVD device to remove contaminants such as water in the air from the superconductor 11 and then a second oxide superconductor 12 is formed. An oxide superconductor having a laminated structure and superior adhesive strength between the constituent superconductors 11, 12 is obtd.

COPYRIGHT: (C)1990, JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A) 平2-118075

⑮ Int.Cl.³C 23 C 16/30
C 01 B 13/14
C 23 C 14/02

識別記号

Z A A
Z A A
Z A A

庁内整理番号

8722-4K
6939-4G
8722-4K※

⑬ 公開 平成2年(1990)5月2日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 酸化物超電導体の製造方法

⑰ 特 願 昭63-271730

⑱ 出 願 昭63(1988)10月27日

⑲ 発 明 者 中 川 三 紀 夫 東京都江東区木場1丁目5番1号 藤倉電線株式会社内
 ⑲ 発 明 者 河 野 幸 東京都江東区木場1丁目5番1号 藤倉電線株式会社内
 ⑲ 発 明 者 小 山 内 裕 東京都江東区木場1丁目5番1号 藤倉電線株式会社内
 ⑲ 発 明 者 品 田 知 章 愛知県名古屋市長区大高町字北関山20番地の1 中部電力株式会社研究企画部内
 ⑲ 出 願 人 藤倉電線株式会社 東京都江東区木場1丁目5番1号
 ⑲ 出 願 人 中部電力株式会社 愛知県名古屋市長区東新町1番地
 ⑲ 出 願 人 中国電力株式会社 広島県広島市中区小町4番33号
 ⑲ 出 願 人 九州電力株式会社 福岡県福岡市中央区渡辺通2丁目1番82号
 ⑲ 代 理 人 弁理士 志賀 正武 外1名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

酸化物超電導体の製造方法

2. 特許請求の範囲

積層構造の酸化物超電導体を形成する方法において、先に形成した酸化物超電導層の後に次の酸化物超電導層を形成するにあたり、先に形成した酸化物超電導層の表面を酸素雰囲気中においてプラズマに曝した後に次の酸化物超電導層を形成することを特徴とする酸化物超電導体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

「産業上の利用分野」

この発明は積層構造であって超電導特性の優れた酸化物超電導体を製造する方法に関する。

「従来の技術」

近年相次いで発見されている酸化物超電導体は従来知られている合金系あるいは金属間化合物系の超電導体に比較して超電導状態に移移する臨界温度が極めて高いために、有望な超電導材料とし

て応用開発がなされている。

このような背景において超電導特性の優れた種々の酸化物超電導体を製造する試みがなされているが、酸化物超電導体の多くのものは結晶軸の特定の方向に電流を流し易い異方性を有している関係から、酸化物超電導体を製造する場合には結晶軸の方向制御が可能な薄膜製造法が有利であるとされている。

この薄膜製造法は、近年、半導体の製造分野で急速に発展してきたものであり、CVD法(化学気相法)、スパッタリング法、分子線エビタキシ-法、レーザ蒸着法などの種々の方法を利用した酸化物超電導体の製造方法が試みられ、臨界電流密度が数十万〜数百万A/cm²に及ぶ酸化物超電導体の試作もなされている。

「発明が解決しようとする課題」

このような背景において種々の構造の酸化物超電導体の薄膜を製造する試みがなされており、この薄膜状の酸化物超電導層を製造する場合、多層膜構造のものを製造することがあるが、第1層目

の酸化物超電導層を形成した後に第2層目の酸化物超電導層を形成して酸化物超電導層を製造する場合に、以下に説明する問題を生じることがある。

まず、所定の製造装置を用いて基板上に第1層目の酸化物超電導層を形成した後に、前記製造装置とは別種の製造装置を用いて第2層目の酸化物超電導層を形成する場合、あるいは、同じ製造装置を用いる場合であっても製造条件を変えるような場合、第1層目の酸化物超電導層を形成した後に製造装置から基板を取り出して大気中で所定時間(例えば一日間)保存し、次の製造装置に基板をセットして第2層目の酸化物超電導層を形成することがある。このような場合、第1層目の酸化物超電導層を大気中で保存している間に、酸化物超電導層の表面部分に雰囲気中の不純物が混入したり、酸化物超電導層の上面部分に分解生成物が生じることがある。即ち、例えば、 $Y-Ba-Cu-O$ 系の酸化物超電導体などは、雰囲気中の H_2O あるいは CO_2 と反応し易い傾向があり、反応の結果 $Ba(OH)_2$ 、 $BaCO_3$ などの分解生成物が生成

間で剥離などを生じないとともに、酸素を十分に含有した酸化物超電導体を製造できる方法を提供することを目的とする。

「課題を解決するための手段」

本発明は、前記課題を解決するために、積層構造の酸化物超電導体を形成する方法において、先に形成した酸化物超電導層の後に次の酸化物超電導層を形成するにあたり、先に形成した酸化物超電導層の表面を酸素雰囲気中においてプラズマに曝し、この後に次の酸化物超電導層を形成するのである。

「作用」

先に形成した酸化物超電導層の表面をプラズマに曝して洗浄した後に次の酸化物超電導層を形成するので、両方の酸化物超電導層が良好に付着する。先に形成した酸化物超電導層の表面がプラズマで洗浄されるので、次に形成する酸化物超電導層の結晶方位が先の酸化物超電導層の結晶方位に整合する。また、酸素雰囲気中でプラズマ洗浄するので、先に形成した酸化物超電導層の超電導特性

が劣化する問題がある。実際に第1層目の酸化物超電導層を大気中で一日間保存した場合、その表面部分をオージェ分光分析法で分析すると炭素が存在していることが認められている。

そして更に、このように表面部分が劣化した第1層目の酸化物超電導層上に第2層目の酸化物超電導層を形成した場合、第1層目の酸化物超電導層と第2層目の酸化物超電導層との付着力が低下して両層間で剥離現象を生じることがあった。また、第1層目の酸化物超電導層上に第2層目の酸化物超電導層を形成する場合、前記のように表面部分に分解生成物などが存在すると第2層目の酸化物超電導層が十分にエピタキシャル成長しなくなり、第1層目と第2層目の酸化物超電導層の結晶方位が不整合となって所望の超電導特性が得られなくなる問題がある。

本発明は、前記課題を解決するためになされたもので、多層構造の酸化物超電導体を形成する場合に、各酸化物超電導層間の付着力が強く、各層

が劣化しない。

以下に本発明を更に詳細に説明する。

第1図ないし第4図は、本発明の製造方法を $Y-Ba-Cu-O$ 系の超電導体の製造方法に適用した一例を説明するためのものであり、この例では、第3図に示すスパッタ装置を用いて第1層目の酸化物超電導層を形成した後に、第1層目の酸化物超電導層の表面をプラズマで洗浄し、その後第4図に示すプラズマCVD装置で第2層目の酸化物超電導層を形成する場合について説明する。

この例を実施するには、まず、第1図に示すような板状の基材10を用意する。この基材10の構成材料としては、融点 $800^{\circ}C$ 以上であって、非酸化性の材料を用いることが好ましく、具体的にはAgなどの貴金属またはその合金、Ti、Ta、Zr、Hf、V、Nb等の単体金属、あるいはCu-Ni合金、Cu-Al合金、Ni-Al合金、Ti-V合金、あるいは、モネルメタル、ステンレスなどの金属材料、石英ガラス、サファイア、または、酸化マグネシウム、チタン酸ストロンチウムなどのセラ

ミックスなどが用いられる。このように非酸化性の材料を用いる理由は、後の工程で行う熱処理時に、基材10が酸化して酸化物超電導層から酸素を奪うことがないようにするためである。

次に第3図に示すスパッタ装置を用いて前記基材10の上面に第1図に示すように第1層目の酸化物超電導層11を形成する。

この第1層目の酸化物超電導層11を形成するには、この例ではスパッタ装置を用いるが、CVD法(化学蒸着法)、真空蒸着法、分子線エピタキシー法、レーザ蒸着法などの薄膜形成手段を用いることも自由である。また、ここで形成する酸化物超電導層11とは、 $A-B-C-O$ (ただしAは、Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luなどの周期律表第Ⅲa族元素あるいはBa, Bi, Tlのうち1種または2種以上を示し、Bは、Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Raなどの周期律表Ⅱa族元素とKのうち1種あるいは2種以上を示し、CはCu, Ag, Auなどの周期律表Ⅰb族元素とNb, Kのうち1種あるいは2種以

適した温度に加熱するためのヒータが付設されている。

前記ターゲット4, 5, 6としては、前述した $A-B-C-O$ 系の酸化物超電導層の構成元素であるA元素とB元素とC元素のうち、少なくとも1つの元素を含む金属製あるいは合金製ターゲット、または、全元素を含む複合酸化物、酸化物超電導体のターゲットなどを使用することができる。ここで、ターゲット4にA元素からなるターゲット、ターゲット5にB元素からなるターゲット、ターゲット6にC元素からなるターゲットを使用して各ターゲットへのイオン電流を制御すれば、成膜される第1層目の超電導層11の組成比を所望の値に調節することができる。更に、ターゲット4, 5, 6のうち、2つを省略して1つのターゲットのみを用い、酸化物超電導体のターゲットを用いてスパッタリングを行うこともできる。

前記スパッタ装置1の近傍には酸素イオン源2が配設されている。この酸素イオン源2は、前記基材ホルダ3に保持された基材10上で成膜中の

上を示す。)系のものであり、実際の系を例示するならばY-Ba-Cu-O系、Bi-Sr-Ca-Cu-O系、Tl-Ca-Ba-Cu-O系、La-Cu-O系、Ba-K-Bi-O系などである。

第3図のスパッタ装置は、高周波スパッタ装置Sにイオンビームアシスト用の酸素イオン源2を並設してなるものである。

このスパッタ装置Sは、3つの第1イオン源1と、基材10を保持する板状の基材ホルダ3と、この基材ホルダ3に所定間隔をもって対向する3枚の板状のターゲット4, 5, 6とから概略構成されている。そして、前記基材ホルダ3にはバイアス電源7が接続されており、この電源7により基材ホルダ3とターゲット4, 5, 6との間の空間にプラズマを発生できるようになっている。また、前記基材ホルダ3とターゲット4, 5, 6は共に真空等の低圧下におかれ、両者間の空間はアルゴンガスなどからなる不活性ガス雰囲気あるいは酸素を含む不活性ガス雰囲気とされている。なお、前記基材ホルダ3には、保持する基材10を成膜に

第1層目の酸化物超電導層11に向けて、酸素イオン、原子状の酸素、分子状の酸素を単独あるいは2種以上含むビームとして照射するものである。

このような装置を用いれば、基材ホルダ3とターゲット4, 5, 6との間に電場と磁場を発生させ、第1イオン源1によりイオン化したアルゴンをターゲット4, 5, 6の対向面に衝突させ、この衝突によりスパッタされたターゲット材料の中性原子や分子を基材10の表面に堆積させることができる。そしてこの堆積と同時に第1層目の酸化物超電導層11に酸素イオン源2から酸素イオンを照射する。このような処理により酸素を十分に導入しつつ第1層目の酸化物超電導層11を形成することができる。

以上の操作によって第1層目の酸化物超電導層11を形成したならば、スパッタ装置1から基材10を取り出して第2層目の酸化物超電導層を形成する準備を行う。

この準備の際に、基材10を大気中に放置しておく、第1層目の酸化物超電導層11の表面が

空気中の塵埃などで汚れるか、あるいは、分解生成物の層が形成されなどして表面が汚染される。この状態のまま第1層目の超電導層11上に第2層目の超電導層を形成すると、両層の付着力が低下して場合によっては両層間で剥離するなどの問題が生じる。

そこで、第2層目の酸化物超電導層を形成する前に、第1層目の酸化物超電導層11の表面を洗浄する。ここで洗浄を行うには、高周波あるいは直流でプラズマを発生させて第1層目の酸化物超電導層11の表面をプラズマに曝す。プラズマに曝す場合、第3図に示すスパッタ装置1あるいは第4図に示す後述のプラズマCVD装置を用いても良いし、その他の一般的なプラズマ装置あるいはスパッタ装置を用いても差し支えない。高周波プラズマにより酸化洗浄する場合、例えば、酸素ガスの圧力を 5×10^{-3} Torr程度に設定し、高周波電力を 1 W/cm^2 程度に、処理時間を数十分とすることにより洗浄することができる。この場合にプラズマにより第1層目の酸化物超電導層11

を酸化洗浄する際の厚さは、 $0.01 \sim 0.2 \mu\text{m}$ の範囲が好ましい。厚さが $0.01 \mu\text{m}$ 以下であるとプラズマによる酸化洗浄の効果が不足であり、 $0.2 \mu\text{m}$ 以上であるとプラズマによる酸化洗浄部分が厚くなり過ぎて好ましくない。

このプラズマ酸化を行うには、第3図に示すスパッタ装置1あるいは第4図に示すプラズマ蒸着装置を用いることができる。

第3図に示すスパッタ装置を用いる場合は、基材10を基材ホルダ3に装着し、真空雰囲気においてバイアス電源7を作動させてプラズマを発生させ、基材10上の第1層目の酸化物超電導層11をプラズマに曝すようにすれば良い。

第4図は、第2層目の酸化物超電導層の形成に用いて好適なプラズマCVD装置の一例を示すものである。また、第2の酸化物超電導層を形成する装置は、第4図に示すようなプラズマCVD装置であっても良いし、真空蒸着装置、スパッタ装置、分子線エビタキシー装置、レーザ蒸着装置などであっても良い。

第4図のプラズマCVD装置Pは、プラズマ発生筒20と、プラズマ発生筒20の下部に接続された真空容器21と、真空容器21に接続された気相源供給装置22を主体として構成されている。

プラズマ発生筒20の外周側には高周波コイル24が付設され、プラズマ発生筒20の上端部にはキャリアガスの供給管25が接続されている。前記真空容器21は、図示略の真空排気装置に接続されて内部を真空引きできるようになっているとともに、真空容器21の中央部には加熱ヒータ26が設けられ、加熱ヒータ26の中央部上面に基材10を設置できるようになっている。

また、気相源ガス供給装置22は、バブラ28、29を具備し、各バブラ28、29は接続パイプ27によって真空容器21に接続され、接続パイプ27の先端部27aはプラズマ発生筒20の下端開口部に臨ませられている。前記バブラ28にはYとCuの気相源、例えば、これらの元素のアセチルアセトン化合物、ヘキサフルオールアセチルアセトン化合物などのジケトン化合物、シクロペ

ンタジエニル化合物などの金属錯体などが収納され、バブラ29にはBaの有機金属錯体あるいはCuの無機化合物などが収納されている。そして、この気相源ガス供給装置22により、各バブラ28、29から発生させた揮発ガスにキャリアガスを混合して気相源ガスとした後に、この気相源ガスを接続パイプ27を介して真空容器21の内部に送ることができるようになっている。なお、バブラ28、29に供給されるキャリアガスとしては、水素ガス、窒素ガス、アルゴンガスなどが好適に用いられるとともに、気相源として常温常圧では気化し難いものを用いる場合は、各バブラ28、29を加熱するかあるいはバブラ28、29を減圧状態にすることで揮発ガスの発生を促進することができる。

この装置を用いて第1層目の酸化物超電導層11の表面を洗浄するには、ヒータ26の上に基材10を設置し、真空容器21の内部を減圧雰囲気とするとともに、ガス供給管25から酸素ガスとArガスの混合ガスを送り、高周波コイル24を

作動させてプラズマフレームFを発生させる。

以上の操作によりプラズマフレームFを基材10上の酸化物超電導層11の表面に吹き付けて第1層目の酸化物超電導層11の表面をプラズマ酸化させて洗浄することができる。この洗浄処理は先に行ったスパッタ装置1による洗浄が十分な場合は省略しても差し支えない。

次いで第2の酸化物超電導層12を形成する。この場合基材10を真空容器21のヒータ26の中央に設置しておき、真空容器21の内部を真空引きするとともに、気相源22からYとCuの気相源ガスとBaの気相源ガスと酸素ガスをプラズマ発生筒20の下方に送る一方、ガス供給管25から酸素ガスや亜酸化窒素ガスなどの酸素源ガスと不活性ガスを混合したプラズマ発生用ガスをプラズマ発生筒20に送り、更に高周波コイル24を作動させてプラズマ発生筒20の内部にプラズマフレームFを発生させる。また、加熱ヒータ26を作動させて基材10を600～1000℃程度に予熱する。

良い。

以上説明したように第1層目の酸化物超電導層11の表面をプラズマ酸化して洗浄した後に第2層目の酸化物超電導層12を形成するならば、第1層目の酸化物超電導層11の結晶の方位に整合させてエピタキシャル成長させながら第2層目の酸化物超電導層12を形成できるので、第1層目の酸化物超電導層11の結晶方位と整合した第2層目の酸化物超電導層12を形成できる。従って所望の超電導特性の酸化物超電導層12を形成できる。また、第1層目の酸化物超電導層11に対して第2層目の酸化物超電導層12が整合性に優れるので両超電導層11,12が良好に密着し、剥離することがない。

なお、この発明の実施に用いる基材10はテープ状、線状、筒状などでも差し支えなく、テープ状の基材を用いる場合は、基材の一侧の表面のみに酸化物超電導層を形成しても良い。なおまた、この例では2層構造の酸化物超電導体を形成する場合について説明したが、3層以上の構造の酸化

被覆パイプ27の先端からプラズマフレームFに供給された気相源ガスは、プラズマフレームFの熱で分解され、プラズマフレームFの周囲に存在する酸素と反応してYとBaとCuの複合酸化物の微粉末となって被覆線の表面に吹き付けられる。

このとき基材10は、プラズマフレームFの熱と加熱ヒータ26の熱により800～1000℃程度に予熱されているために、この高温雰囲気によって気相源ガスは雰囲気中の酸素と反応してY-Ba-Cu-O系の第2層目の酸化物超電導層12が生成する。第2層目の酸化物超電導層12を生成させたならば、必要に応じ、酸素雰囲気中などにおいて800℃に0.1～数10時間程度加熱する熱処理を施して元素の拡散を促進し、各酸化物超電導層11,12を安定化する。

なお、第2層目の酸化物超電導層12を生成する場合、気相源ガス供給装置22から、300℃程度で分解して酸素を放出する亜酸化窒素(N₂O)ガスなどの酸化性のガスを送り、酸化物超電導層Sの生成時に十分な酸素を供給するようにしても

酸化物超電導体を形成する場合も層毎に前述と同様の操作を繰り返して積層するならば、層間での剥離を生じることなく特性の優れた多層構造の酸化物超電導体を形成することができる。

「実施例」

本発明の方法に基づいて2層構造のY-Ba-Cu-O系の酸化物超電導層を形成した。

基材には酸化マグネシウム製の基板を使用するとともに、第1層目の酸化物超電導層を形成するにはターゲットを1基備えた高周波スパッタ装置を用い、ターゲットはY, Ba, Cu₂O_{7.6}なる組成の酸化物ターゲットを用いた。スパッタ時の雰囲気は100%Arガス雰囲気とし、圧力は0.25Paに設定するとともに、成膜時の基材温度は700℃とした。また、酸素イオン源のイオン電流密度は500μA/cm²、加速電圧は500eVに設定してスパッタを行い、基板上に厚さ1μmの酸化物超電導層を形成した。

次にこの酸化物超電導層を大気中で1日間保存した後に前記高周波スパッタ装置の基材ホルダに

再び設置し直し、酸素分圧を 5×10^{-3} Torr に設定し、高周波電圧を 1 W/cm^2 に設定して 15 分間プラズマに曝した。

この後に第4図に示すプラズマCVD装置を用いて第2層目の酸化物超電導層を形成した。この装置における気相源としては、Yのトリス-シクロペンタジエニル化合物とCuのビス-アセチルアセトン化合物を用い、各気相源のキャリアガスとしては窒素ガスを用いた。また、プラズマ発生筒のキャリアガスの供給管からArガスとN₂Oガスの混合ガスによりBaCO₃の粉末を供給し、プラズマ発生筒の真空度を1 Torrに設定し、基板温度を850℃に設定して厚さ1 μmの第2層目の酸化物超電導層を形成した。

以上の工程により製造された2層構造の酸化物超電導膜の臨界温度(T_c)と臨界電流密度(J_c)を測定した結果、

$$T_c = 89 \text{ K}$$

$$J_c = 3 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$$

の優秀な値を発揮することを確認できた。また、

明するためのもので、第1図は基材に第1の超電導層を形成した状態を示す断面図、第2図は第1の超電導層上に第2の超電導層を形成した状態を示す断面図、第3図はスパック装置の構成図、第4図はプラズマCVD装置の断面図である。

10…基材、11…第1の超電導膜、
12…第2の超電導膜、S…スバック装置、
P…プラズマCVD装置。

出 願 人 藤倉電線株式会社
中部電力株式会社
中国電力株式会社
九州電力株式会社

第2層目の酸化物超電導層は第1層目の酸化物超電導層に対して整合性良く密着していることも確認できた。

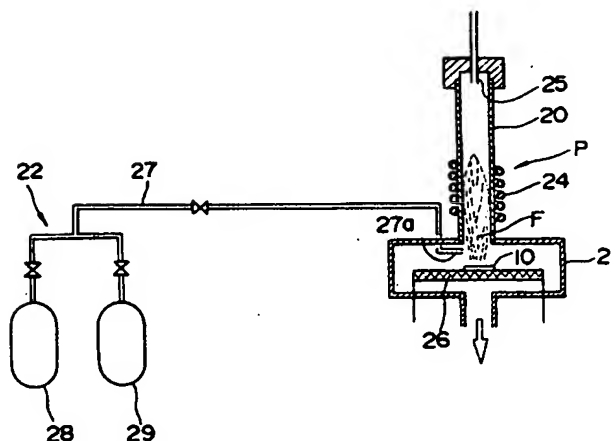
「發明の効果」

以上説明したように本発明によれば、酸化物超電導層を形成した後にプラズマにより表面を洗浄し、表面の不純物層を除去した後に次の酸化物超電導層を形成するので、多層構造の酸化物超電導体であっても各層間の密着性の良好なものが得られる。従って多層構造の酸化物超電導体であっても所望の特性のものを製造することができる。また、先に形成した酸化物超電導層に対し、後に形成する酸化物超電導層が整合性良く成長するので、各超電導層間で結晶方位の揃ったものを形成することができる。更に減圧酸素雰囲気でプラズマ処理するので処理する酸化物超電導層には酸素が十分に補給されて酸化物超電導層の特性が劣化することはない。

4. 図面の簡単な説明

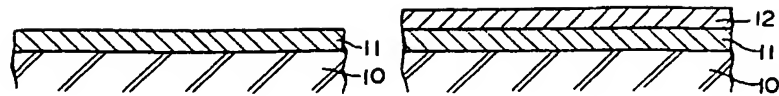
第 1 図ないし第 4 図は、本発明の一実施例を説

第4圖

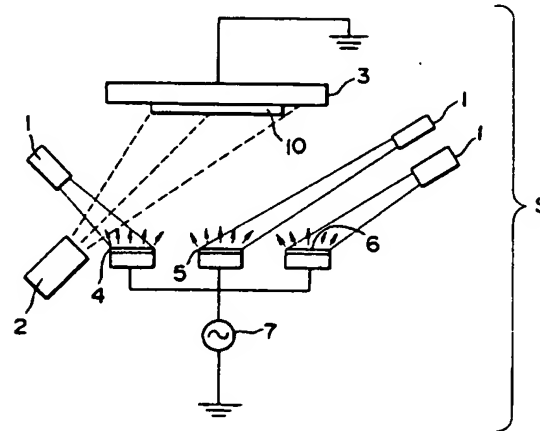


第 1 図

第 2 図



第 3 図



第 1 頁の続き

⑤Int. Cl.⁵

C 23 C 14/08
16/02
28/04
H 01 B 12/00
13/00

識別記号

Z A A
Z A A
Z A A
Z A A
H C U
Z A A

Z

庁内整理番号

8722-4K
8722-4K
6813-4K
8936-5G
7364-5G
7364-5G

⑦発明者 杉 本 脩 広島県広島市南区大州 4 丁目 4 番 32 号 中国電力株式会社
技術研究所内
⑦発明者 渡 辺 喜 一 郎 福岡県福岡市南区塩原 2 丁目 1 番 47 号 九州電力株式会社
総合研究所内